

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:  
Catia BASTIOLI, et al.

Serial No.: 10/057,607

Filed: January 25, 2002

For: TERNARY MIXTURE OF BIODEGRADABLE  
POLYESTERS AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM



Examiner: ~~To be Assigned~~

Art Unit: 1714

March 27, 2002

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

**MAILED**  
APR 15 2002  
**GROUP 1700**

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

Enclosed please find a Certified Copy of the following Priority Document for the  
above-identified case:

- Italian Patent Application Serial No. TO2001A000060, filed  
January 25, 2001.

Applicants claim priority based on the aforesaid application under the provisions  
of 35 U.S.C. Section 119.

Respectfully submitted,

By:

Angel Herrera, Jr., Reg. No. 46,767  
BRYAN CAVE LLP  
245 Park Avenue  
New York, New York 10167-0034  
(212) 692-1800

|   |  |
|---|--|
| I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail with sufficient postage in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on March 27, 2002 |  |
| (Date of Deposit)   |  |
| Angel Herrera, Jr.  |  |
| Name of applicant, assignee, or Registered Representative   |  |
|   |  |
| Signature   |  |
| 3/27/02   |  |
| Date of Signature   |  |

MODULARIO  
L.C.A. - 101



**MAILED**

APR 15 2002

Mod. C.E. - 1-4-7

**Ministero delle Attività Produttive**  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **TO2001 A 000060**



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, il .....

**14 FEB. 2002**

IL DIRIGENTE

*Ing. Giorgio ROMANI*

**Ing. Giorgio ROMANI**

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

MODULO

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **NOVAMONT S.P.A.**

Residenza **NOVARA**

**NO**

codice **01593330036**

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome **Ing. Angelo GERBINO**

**ed altri.**

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza **JACOBACCI & PERANI S.p.A.**

via **Corso Regio Parco**

n. **27**

città **TORINO**

cap **10152**

(prov) **TO**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez./cl./sc.)

gruppo/sottogruppo

**MISCELE TERNARIE DI POLIESTERI ALIFATICI BIODEGRADABILI E PRODOTTI  
DA QUESTE OTTENUTI**

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) **BASTIOLI CATIA**

3) **GUANELLA ITALO**

cognome nome

2) **DEL TREDICI GIANFRANCO**

4) **PONTI ROBERTO**

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1)

2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)

**2**

**PROV**

n. pag. **30**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....

Doc. 2)

**0**

**PROV**

n. tav. **00**

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

Doc. 3)

**0**

**RIS**

lettere d'incarico, procura o riferimento procura generale .....

Doc. 4)

**0**

**RIS**

designazione inventore .....

Doc. 5)

**0**

**RIS**

documenti di priorità con traduzione in italiano .....

Doc. 6)

**0**

**RIS**

autorizzazione o atto di cessione .....

Doc. 7)

**0**

nominativo completo del richiedente

**CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA =**

8) attestati di versamento, totale lire

COMPILATO IL **25 01 2001**

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

**Angelo GERBINO**

obbligatorio

CONTINUA SINO **SI**

N. Iscrizione **ALBO 488**

(in proprio e per gli altri)

**JACOBACCI & PERANI S.p.A.**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SINO **SI**

C. C. I. A. A. DI **TORINO**

codice **01**

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA

L'anno **Due mila uno**

**TO 2001 A 000060**

il giorno **Venticinque**

del mese di **Gennaio**

Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di **01** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

**DINO CEVALLE**

timbro  
dell'Ufficio

UFFICIALE ROGANTE

**Enrico MIO**

## A. RICHIEDENTE (I)

|               |  |        |
|---------------|--|--------|
| Denominazione |  |        |
| Residenza     |  | codice |
| Denominazione |  |        |
| Residenza     |  | codice |
| Denominazione |  |        |
| Residenza     |  | codice |
| Denominazione |  |        |
| Residenza     |  | codice |
| Denominazione |  |        |
| Residenza     |  | codice |
| Denominazione |  |        |
| Residenza     |  | codice |

## E. INVENTORI DESIGNATI

| cognome nome     | cognome nome |
|------------------|--------------|
| 05 RUSSO CLAUDIO |              |
|                  |              |
|                  |              |
|                  |              |
|                  |              |
|                  |              |
|                  |              |
|                  |              |
|                  |              |
|                  |              |
|                  |              |

## F. PRIORITÀ

| nazione o organizzazione | tipo di priorità | numero di domanda | data di deposito | allegato S/R |
|--------------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------|
|                          |                  |                   |                  |              |
|                          |                  |                   |                  |              |
|                          |                  |                   |                  |              |
|                          |                  |                   |                  |              |
|                          |                  |                   |                  |              |
|                          |                  |                   |                  |              |
|                          |                  |                   |                  |              |

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

Ing. Angelo GERBINO

N. iscriz. ALBO 488

(in proprio e per gli altri)

JACOBACCI &amp; PERANI S.p.A.

NUMERO DOMANDA

NUMERO BREVETTO

TO 2001A 000060

REG. 1

DATA DI DEPOSITO 25/01/2001

DATA DI RILASCIO

## A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione NOVAMONT S.P.A.

Residenza NOVARA NO

## D. TITOLO

MISCELE TERNARIE DI POLIESTERI ALIFATICI BIODEGRADABILI E PRODOTTI  
DA QUESTE OTTENUTI

Classe proposta (sez./cl./scl/)

(gruppo/sottogruppo)

## L. RIASSUNTO

L'invenzione si riferisce a una miscela di poliesteri biodegradabili comprendente: (A) un poliidrossiacido del tipo del poli-ε-caprolattone e suoi copolimeri, (B) un poliestere alifatico, (C) un polimero dell'acido polilattico in cui la concentrazione di A varia, rispetto ad (A+B), nell'intervallo tra 40 e 70% in peso, e la concentrazione di C rispetto ad (A+B+C) è compresa tra il 2 e il 30%.

## M. DISEGNO

C.C.I.A.A.  
Torino

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal  
titolo:

"Miscele ternarie di poliesteri alifatici  
biodegradabili e prodotti da queste ottenuti"

Di: NOVAMONT S.p.A., nazionalità italiana, via  
G. Fauser, 8, 28100 Novara.

Inventori designati: Catia BASTIOLI,  
Gianfranco DEL TREDICI, Italo GUANELLA,  
Roberto PONTI, Claudio RUSSO.

Depositato il: 25 gennaio 2001 TO 2001A 000 060

\*\*\*

La presente invenzione riguarda miscele di poliesteri biodegradabili comprendenti almeno tre poliesteri in proporzioni tali per cui è possibile ottenere film biodegradabili con caratteristiche migliorate rispetto ai singoli poliesteri di partenza ed in particolare con notevoli proprietà di resistenza UV, di tenacità nelle due direzioni longitudinale e trasversale rispetto alla direzione di filmatura, di trasparenza nonchè di biodegradabilità.

I film ottenuti da tali miscele risultano particolarmente utili come film di pacciamatura, in particolare in caso di film

PR/cp

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

trasparenti, oppure come strato di film multistrato per migliorare le proprietà di resistenza agli UV del materiale multistrato. I film possono essere utili anche nell'imballaggio alimentare, oppure nei sacchi per lo sfalcio erboso e per svariate altre applicazioni.

#### Tecnica nota

Polimeri tradizionali come il polietilene a bassa e alta densità sono caratterizzati, oltre che da una eccellente flessibilità e resistenza all'acqua, da buona trasparenza e ottima resistenza alla lacerazione. Questi polimeri sono usati ad esempio per sacchi e borse, come materiale di packaging e in forma di film per pacciamatura agricola. Tuttavia la loro scarsa biodegradabilità ha creato un problema di inquinamento visivo crescente negli ultimi decenni.

Nel campo dei film trasparenti per pacciamatura la necessità di combinare un'elevata tenacità, una velocità di biodegradazione e una resistenza UV che permetta al film di resistere sul suolo per almeno 120 giorni, ha reso difficile

l'identificazione di materiali biodegradabili adatti allo scopo..

Polimeri come l'acido L polilattico, D,L polilattico, D polilattico e loro copolimeri sono materiali termoplastici, biodegradabili, provenienti da fonte rinnovabile, trasparenti e dotati di ottima resistenza ai funghi e quindi adatti all'imballaggi di alimentari nonchè alla preservazione delle loro caratteristiche organolettiche. Detti materiali, tuttavia, biodegradano lentamente nel suolo e, in compostaggio, degradano prontamente solo a temperature elevate. Il maggiore limite, tuttavia, è nella mancanza di resistenza alla lacerazione di film sottili ottenuti in normali condizioni di filmatura in bolla o con testa piana. Inoltre la elevata rigidità li rende inadatti come film per pacciamatura, sacchetti per alimenti, sacchi per rifiuti e altri film per packaging che richiedono invece elevate caratteristiche di tenacità. La loro resistenza UV è invece eccellente.

Se si considerano poliesteri alifatici costituiti prevalentemente da monomeri





provenienti da fonti rinnovabili a partire da diacidi e dioli, ad esempio polimeri dell'acido sebacico, brassilico e azelaico, questi presentano l'enorme limite di una forte anisotropia, in termini di resistenza alla lacerazione, tra le due direzioni longitudinale e trasversale ed inoltre sono caratterizzati da una resistenza alla lacerazione longitudinale estremamente bassa. Per questa ragione i film preparati da queste resine sono anch'essi inadeguati per l'uso nella pacciamatura, nell'imballaggio alimentare, come sacchi per i rifiuti etc. La loro resistenza agli UV è buona, anche se inferiore alla resistenza UV di acido polilattico, mentre la velocità di biodegradazione è confrontabile con quella dell'acido polilattico.

Polimeri come il poli-ε-caprolattone e suoi copolimeri, quando in forma di film, tendono anch'essi ad orientarsi nella direzione longitudinale mostrando inoltre limiti di filmabilità. Come ulteriore limite tendono a biodegradare molto velocemente, specialmente in suolo. La stabilità UV risulta

simile a quella dei polimeri da diacido-diolo sopra descritti.

Miscele binarie di acido polilattico e di poliesteri alifatici hanno costituito argomento di molti brevetti. In particolare il brevetto EP-0 980 894 A1 (Mitsui Chemical) descrive un significativo miglioramento della resistenza alla lacerazione e del bilanciamento delle proprietà meccaniche in film prodotti da miscele di acido polilattico e polibutilensuccinato in presenza di un plastificante.

Quelli descritti sono comunque film non trasparenti, con tenacità molto modeste, dell'ordine dei 120 g in accordo al metodo JIS P8116. La presenza di un plastificante inoltre pone limitazioni per l'uso del film nel contatto con gli alimenti e, a causa dei fenomeni di invecchiamento, per l'uso nel settore della pacciamatura agricola.

Il brevetto US 5,883,199 descrive miscele binarie di acido polilattico e poliesteri, con un contenuto di acido polilattico tra 10 e 90% e con il poliestere che forma una fase continua o cocontinua. Tali miscele, secondo

gli esempi descritti, presentano valori di resistenza alla lacerazione estremamente bassi.

Oggetto, caratteristiche e vantaggi  
dell'invenzione

Partendo dal problema di trovare un materiale biodegradabile in grado di unire proprietà di trasparenza, di resistenza alla lacerazione, di resistenza UV e di completa biodegradabilità ma con velocità di biodegradazione compatibili con applicazioni quali la pacciamatura trasparente si è ora sorprendentemente trovato che combinando in rapporti specifici le tre diverse tipologie di poliesteri descritte (polimero dell'acido lattico, poliestere alifatico derivante da diacidi/dioli e poliidrossiacidi del tipo del poli- $\epsilon$ -caprolattone) esiste un intervallo critico di composizioni in cui è possibile ottenere una resistenza alla lacerazione nelle due direzioni confrontabile con i materiali plastici tradizionali quali il polietilene, moduli elastici con valori compresi tra quelli del polietilene a bassa e ad alta densità e una stabilità UV elevata, superiore a quella

dei poliesteri da diacidi/dioli e del poli- $\epsilon$ -caprolattone e del tutto simile a quella dell'acido polilattico anche per concentrazioni molto basse di acido polilattico. Si è trovato inoltre che la miscela ternaria di poliesteri secondo l'invenzione è in grado di mantenere una trasparenza confrontabile con quella dei singoli materiali di partenza, anche sotto stiro.

#### Descrizione dell'invenzione

L'invenzione si riferisce ad una miscela di poliesteri biodegradabili comprendente :

(A) un poliidrossiacido del tipo del poli- $\epsilon$ -caprolattone e suoi copolimeri con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 50.000;

(B) un poliestere alifatico del tipo diacido diolo con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 40.000, e più preferibilmente > 60.000, e punto di fusione compreso tra 50° e 95° C, preferibilmente tra 55° e 85° C, più preferibilmente tra 57° e 80° C;

(C) un polimero dell'acido polilattico che contenga almeno il 75% di acido L-lattico o D-



lattico o loro combinazioni, con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 30.000;

in cui la concentrazione di A varia, rispetto ad (A+B), nell'intervallo tra 40 e 70% in peso, e la concentrazione di C rispetto ad (A+B+C) è compresa tra il 2-30 %, preferibilmente tra 5 e 25% in peso.

Più in particolare nella miscela secondo l'invenzione :

(A) il poliidrossiacido è biodegradabile secondo la norma CEN13432, ha (a  $T=23^{\circ} C$  e Umidità Relativa=55%) modulo compreso tra 150 MPa e 1.000 MPa, allungamento a rottura longitudinale maggiore del 400% per film prodotti con filmatura in bolla aventi spessori di 25-30  $\mu m$  e testati entro 3 giorni dal momento della filmatura;

(B) il poliestere alifatico diacido/diolo ha (a  $T=23^{\circ} C$  e Umidità Relativa=55%) modulo elastico compreso tra 200 e 900 MPa e allungamento a rottura maggiore del 200%, più preferibilmente >300%, per film con spessore di 25-30  $\mu m$  prodotti con filmatura in bolla e testati entro tre giorni dalla loro produzione;

(C) il polimero dell'acido polilattico ha modulo maggiore di 1.500 MPa .

La miscela di poliesteri biodegradabili secondo l'invenzione viene ottenuta secondo un processo che prevede la lavorazione in un estrusore bivate o monovite in condizioni di temperatura comprese tra i 140 e 200° C, con procedimento in un unico step o anche con processo separato di miscelazione e successiva filmatura.

Nel caso di filmatura separata dal processo di miscelazione detta operazione viene realizzata con l'utilizzo per la filmatura di macchine tradizionali per l'estrusione del polietilene (a bassa o alta densità), con un profilo termico nell'intervallo tra 140 e 200°C e preferibilmente tra 185 e 195° C , un rapporto di soffiaggio normalmente nell'intervallo 1,5 - 5 e un rapporto di stiro compreso tra 3 e 25, e consente di ottenere film con spessore tra 5 e 50 µm.

Detti film, nel caso di spessore compreso fra 25-30 µm, presentano caratteristiche di resistenza alla lacerazione con test Elmendorf

nelle due direzioni tra 5 e 100 N/mm, più preferibilmente tra 7 e 90 N/mm e ancora più preferibilmente tra 10 e 80 N/mm, con un rapporto tra i valori di Elmendorf trasversale su longitudinale compreso tra 4.5 e 0.4 e più preferibilmente tra 3 e 0.5.

Tali film mostrano un modulo compreso tra 200 e 1200 MPa, più preferibilmente tra 300 e 1000 MPa risultando biodegradabili in suolo ed in compostaggio.

Tali film presentano caratteristiche di trasparenza intesa come trasmittanza alla porta di entrata misurata su HAZEGUARD SYSTEM XL-211 nell'intervallo tra 85 e 95% quando filmati a temperature di testa comprese tra 185 e 200° C.

Inoltre il decadimento medio delle proprietà tensili dopo 216 ore di esposizione di film di 25-30  $\mu$ m ad una lampada Philips TL20W/12 ultraviolet, è inferiore al 30% con riferimento alla media tra decadimento del carico di rottura, decadimento dell'allungamento a rottura e decadimento dell'energia a rottura longitudinali (misurati secondo la norma ASTM D 882-91).

In fase di miscelazione vengono preferiti polimeri del tipo (A) con MFR (norma ASTM D 1238 - 89) compreso tra 1 e 10 dg/min, polimeri del tipo (B) con MFR compreso tra 1 e 10 dg/min e polimeri di tipo (C) con MFR compresi tra 2 e 30 dg/min.

Appartengono alla famiglia dei polimeri del tipo (A) poliesteri ottenuti da idrossiacidi come l' $\epsilon$ -caprolattone e sue miscele con altri monomeri, sia idrossiacidi o diacidi/dioli, o anche con prepolimeri per ottenere polimeri a blocchi. Sono anche compresi policaprolattoni con struttura a stella o comunque ramificati, chain extended o parzialmente reticolati.

Il polimero (B) è costituito da acidi alifatici dicarbossilici e dialcoli alifatici ed eventualmente da idrossiacidi. Esempi di diacidi sono l'acido, ossalico, malonico, succinico, glutarico, adipico, pimelico, suberico, azelaico, sebacico, brassilico, undecanoico, dodecanoico. Sono particolarmente preferiti l'acido azelaico, l'acido sebacico e l'acido brassilico o loro miscele.





Specifici glicoli sono etilenglicole, dietilenglicole, trietilenglicole, polietilenglicole, 1,2- e 1,3- propilenglicole, dipropilenglicole, 1,3-butandiolo, 1,4-butandiolo, 3-metil-1,5-pentandiolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, 1,11-undecandiolo, 1,13-tridecandiolo, neopentilglicole, politetrametilenglicole, 1,4-cicloesandimetanolo e cicloesandiolo. Questi composti possono essere utilizzati da soli o in miscela.

Tipici idrossiacidi includono acido glicolico, acido lattico, 3-idrossibutirrico, 4-idrossibutirrico, 3-idrossivalerico, 4-idrossivalerico, 6-idrossicaproico, e ulteriormente include esteri ciclici di acidi idrossicarbossilici, come il glicolide, dimeri dell'acido glicolico,  $\epsilon$ -caprolattone e acido 6-idrossicaproico. Questi composti possono essere usati da soli o in miscela.

Tutti i composti di cui sopra sono combinati in modo tale da formare poliesteri con le caratteristiche meccaniche tensili di resistenza all'allungamento  $> 200\%$  e preferibilmente  $> 300\%$  e modulo compreso tra 200 e 900 MPa su film soffiati di almeno 25-30

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

$\mu\text{m}$  di spessore e con un punto di fusione tra 50 e 95° C, preferibilmente tra 55 e 85° C e più preferibilmente tra 57 e 80° C.

Sono compresi nei polimeri di tipo B anche poliesteri poliammidi dove la parte poliestere è secondo quanto descritto sopra e la parte poliammidica può essere caprolattame, una diammina alifatica come la esametilendiammina o anche un amminoacido. I poliesteri di tipo B possono anche contenere diacidi aromatici in quantità inferiori al 5% moli. Appartengono ai polimeri di tipo B anche i policarbonati.

I poliesteri biodegradabili facenti parte della miscela secondo l'invenzione possono essere polimerizzati via policondensazione o, come nel caso del glicolide e dei lattoni, per apertura d'anello, come noto in letteratura. Inoltre i poliesteri possono essere polimeri ramificati con l'introduzione di monomeri polifunzionali come glicerina, olio di soia epossidato, trimetilolpropano e simili o acidi policarbossilici come l'acido butantetracarbossilico. Inoltre i poliesteri del tipo A, B o C possono essere anche additivati con estensori di catena come anidridi

difunzionali, trifunzionali o tetrafunzionali come l'anidride maleica, la trimellitica o la piromellitica, di poli epossidi, isocianati alifatici e aromatici.

La rigradazione con isocianati può avvenire allo stato fuso, alla fine della reazione di polimerizzazione o in fase di estrusione, o allo stato solido, come descritto nella domanda di brevetto Novamont WO 99/28367. I tre tipi di polimeri A, B e C possono anche essere additivati con estensori di catena o reticolanti dei tipi di cui sopra in fase di miscelazione.

Il materiale ottenuto dalla miscelazione dei tre polimeri A, B e C non ha bisogno di plastificanti che creano problemi di migrazione specialmente per l'imballaggio alimentare. Tuttavia, quantità di plastificanti al di sotto del 10% rispetto ai polimeri (B + C) possono essere aggiunti.

Possono essere anche incorporati nella miscela vari additivi come antiossidanti, stabilizzanti UV come Lowilite Great Lake o Tinuvin Ciba, stabilizzanti termici e all'idrolisi, ritardanti di fiamma, agenti a

lento rilascio, filler inorganici ed organici, come ad esempio fibre naturali, agenti antistatici, agenti umettanti, coloranti, lubrificanti.

In particolare, nella produzione di film per soffiaggio o per testa piana si possono aggiungere silice, carbonato di calcio, talco, caolino, caolinite, ossido di zinco, wollastoniti varie ed in generale sostanze inorganiche lamellari, funzionalizzate o meno con molecole organiche, capaci di slamellarsi in fase di miscelazione con la miscela polimerica o con uno dei singoli polimeri della miscela per dare nanocompositi con migliorate proprietà antiblocking e barriera. Le varie sostanze inorganiche possono essere usate in miscela o come prodotti singoli. La concentrazione degli additivi inorganici è generalmente compresa tra 0.05 e 70%, preferibilmente tra 0.5 e 50%, ancora più preferibilmente tra 1 e 30%.


Nel caso di fibre e cariche naturali come fibre di cellulosa, sisal, macinato di noccioli, tutolo di mais, pula di riso, soia e simili le concentrazioni preferite vanno dallo



0,5 al 70%, più preferibilmente dall'1 al 50%.  
È anche possibile caricare questi materiali con cariche miste inorganiche e vegetali.

Per migliorare le caratteristiche di filmabilità possono essere aggiunte ammidi di acidi alifatici come oleamide, stearamide, erucamide, behenamide, N-oleilpalmitamide, N-stearilerucamide e altre ammidii, sali di acidi grassi come stearato di alluminio, di zinco o di calcio e simili. Le quantità di questi additivi variano da 0.05 a 7 parti e preferibilmente tra 0.1 e 5 parti sulla miscela di polimeri.

La miscela così ottenuta può essere trasformata in film mediante soffiaggio o estrusione con testa piana. Il film trasparente è tenace e perfettamente saldabile, può essere ottenuto in spessori fino a 5  $\mu$ m in soffiaggio o cast. Il film può essere trasformato in sacchi, borse da asporto merci, film e sacchi per imballaggio alimentare, film estensibile e termoretraibile, film per nastri adesivi, per nastri per pannolini, per nastri colorati ornamentali. Altre applicazioni principali



sono sacchi per sfalcio erboso, sacchi per frutta e verdura con buona respirabilità, sacchi per il pane e per altri alimenti, film per copertura di vaschette per carne, formaggi e altri alimenti, e di bicchieri per yogurt. Il film può essere anche biorientato.

Il film ottenuto dalle composizioni secondo la presente invenzione può inoltre essere utilizzato come componente di film multistrato composti da almeno uno strato di acido polilattico -oppure da altro poliestere, da amido destrutturato e non e suoi blend con polimeri sintetici e naturali- o come componente di un multistrato con alluminio e altri materiali oppure con uno strato metallizzato sotto vuoto con alluminio, silice e altri materiali inorganici. I multistrati possono essere ottenuti per coestrusione o per laminazione o per extrusion coating, nel caso che uno strato sia la carta, tessuto, tessuto non tessuto, altro strato di materiale biodegradabile o altro materiale che non fonda alle temperature di estrusione del film. Lo strato costituito dal materiale della presente invenzione avrà la caratteristica di una

elevata resistenza agli UV anche senza l'introduzione di alcuno stabilizzante UV. Questo è un fatto particolarmente importante per un film biodegradabile che deve degradarsi nel suolo senza lasciare residui.

La miscela della presente invenzione può essere impiegata in forma di almeno uno strato in un film multistrato in cui almeno un altro strato può comprendere un poliestere alifatico-aromatico, in particolare polialchilentereftalato-adipato, preferibilmente con un contenuto di acido tereftalico rispetto alla somma degli acidi < 60% in moli, oppure un suo blend con amido destrutturato o con acido polilattico o la loro combinazione. Lo strato diverso dalla miscela secondo l'invenzione può anche essere costituito da amido destrutturato opportunamente plastificato e/o complessato.

I film possono essere usati per pacciamatura agricola, copertura di serre, imballaggio di paglia e foraggi vari. Possono contenere anche stabilizzanti UV, possono essere in forma di singoli film o di coestrusi con come nel caso dei materiali a base di

amido, per dare migliore resistenza UV, migliori proprietà barriera, rallentata velocità alla degradazione atmosferica e nel suolo.

Il materiale ottenuto può essere anche utilizzato per ottenere fibre per tessuti e tessuti non tessuti, o per reti da pesca. Inoltre il tessuto non tessuto può essere utilizzato nel settore dei pannolini, degli assorbenti igienici etc. Le fibre possono anche essere utilizzate come fibre di rinforzo saldabili in carte speciali.

Il materiale può essere utilizzato con successo anche per la produzione di foglia per termoformatura monoestrusa o coestrusa con altri strati di polimeri come acido polilattico, altri poliesteri o poliammidi, materiali a base di amido e di altri materiali e poi termoformata in vaschette per alimenti, contenitori per agricoltura e altro.

Il materiale può essere addittivato anche con additivi polimerici come cere, polietilene e polipropilene, PET e PBT, polistirolo, copolimeri dell'etilene e del propilene con gruppi funzionali carbossilici, carbossilato,





metacrilato, acrilato, o gruppi idrossilici oppure combinato con questi polimeri in coestrusione, coiniezione o simili. Il materiale può essere utilizzato come matrice in un blend con amido destrutturato secondo i procedimenti riportati nei brevetti EP-0 327 505, EP-0 539 541, EP-0 400 532, EP-0 413 798, EP-0 965 615 con possibilità di formare complessi con l'amido.

Può essere utilizzato come film di coating per materiali espansi biodegradabili a base di poliesteri, di poliammidi di amido termoplastico di amido complessato o semplicemente di blend di amido con altri polimeri o con il materiale della presente invenzione.

Il materiale, da solo o in miscela con amido o con altri polimeri, può essere ottenuto come materiale espanso per produrre contenitori per frutta e verdura, carne, formaggi e altri prodotti alimentari, contenitori per fast food o anche in forma di palline espanse agglomerabili in pezzi espansi stampati per imballaggio industriale. Può essere utilizzato come materiale espanso al

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

posto del polietilene espanso. Può anche trovare applicazione nel settore delle fibre per tessuti e tessuti non tessuti per abbigliamento, igiene e applicazioni industriali, nonchè nel settore delle reti da pesca o per frutta e verdura.

La miscela di poliesteri biodegradabili secondo l'invenzione verrà ora illustrata per mezzo di alcuni esempi non limitativi.

#### Esempi

##### Esempio 1

Polimeri costituenti la miscela :

-50% poli-ε-caprolattone (A) : Tone  
787 Union Carbide;

-40% Poliestere alifatico (B):  
Polibutilensebacato prodotto da acido  
sebacico e butandiolo con catalizzatore  
acido monobutilstannoico secondo l'esempio 1  
di WO 00/55236;

-10% Polimero dell'acido polilattico (C)  
:4040 Cargill con contenuto di D lattico del  
6% (MFI= 4 dg/min)

Miscelazione dei polimeri in estrusore  
OMC: 58 mm di diametro; L/D=36; rpm=160;

profilo termico 60-120-160x4-150x2

Assorbimento=80A, Portata=40 Kg/h

Filmatura su macchina Ghioldi:

diametro= 40mm, L/D =30; rpm=45; filiera:  
diametro=100 mm; traferro=0.9 mm; land=12;  
Portata= 13.5 Kg/h; Profilo termico: 110-130-  
145x2; temperatura filtro= 190x2; temperatura  
testa=190x2

Film: larghezza= 400 mm; spessore= 25  $\mu$ m.

La determinazione dei valori di  
trasmittanza effettuata alla porta di entrata  
( $T_{entr}$ ), è stata effettuata mediante misuratore  
HAZEGUARD SYSTEM XL-211.

I valori di Modulo elastico (E), Carico di  
rottura ( $\sigma$ ), Allungamento a rottura ( $\epsilon$ ) e  
Energia di rottura ( $E_{nbreak}$ ) sono stati  
determinati in accordo alla norma ASTM D 882 -  
91 mediante strumento INSTRON 4502.

Le proprietà tensili sono state ripetute a  
diversi tempi di esposizione ad una lampada UV  
Philips TL 20W/12. In particolare campioni in  
accordo alla norma ASTM D 882 - 91 sono stati  
fissati su un disco ruotante ad una velocità  
di 40 giri/posto alla distanza di 12 cm dalla  
lampada UV.

I risultati del test sono riportati nella  
Tabella 1. Gli esempi 3 a-c e 4 a-b sono  
esempi di confronto.

TABELLA 1

| Es. | A<br>% | B<br>% | C<br>% | A/<br>A+B | C/<br>A+B+C | T <sub>entr</sub><br>% | Espos. UV<br>(ore) | E<br>(Mpa) | $\sigma$<br>(Mpa) | $\varepsilon$<br>(%) | E <sub>nbreak</sub><br>KJ/m | Dec. Medio |
|-----|--------|--------|--------|-----------|-------------|------------------------|--------------------|------------|-------------------|----------------------|-----------------------------|------------|
| 1   | 50     | 40     | 10     | 55.5      | 10          | 92.9                   | 0                  | 652        | 32                | 638                  | 7398                        | -          |
| 2   | 50     | 40     | 10     | 55.5      | 10          | 92.9                   | 264                | 725        | 29                | 658                  | 7347                        | 2.3        |
| 3a  | 100    | 0      | 0      | 100       | 0           | 94.5                   | 0                  | 510        | 52                | 650                  | 8500                        | -          |
| 3b  | 100    | 0      | 0      | 100       | 0           | 94.5                   | 120                | 495        | 40                | 585                  | 6350                        | 19.5       |
| 3c  | 100    | 0      | 0      | 100       | 0           | 94.5                   | 216                | 560        | 26                | 325                  | 3200                        | 54.1       |
| 4a  | 0      | 100    | 0      | 0         | 0           | 94                     | 0                  | 624        | 46                | 646                  | 10330                       | -          |
| 4b  | 0      | 100    | 0      | 0         | 0           | 94                     | 216                | 698        | 31.5              | 487                  | 5961                        | 32.8       |



### RIVENDICAZIONI

1. Miscela di poliesteri biodegradabili comprendente:

(A) un poliidrossiacido del tipo del poli- $\epsilon$ -caprolattone e suoi copolimeri con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 50.000;

(B) un poliestere alifatico del tipo diacido diolo con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 60.000 e punto di fusione compreso tra 50 e 95°C.;

(C) un polimero dell'acido polilattico che contenga almeno il 75% di acido L-lattico o D-lattico o loro combinazioni, con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 30.000

in cui la concentrazione di A varia, rispetto ad (A+B), nell'intervallo tra 40 e 70% in peso, e la concentrazione di C rispetto ad (A+B+C) è compresa tra il 2 e il 30 preferibilmente tra 5 e 25% in peso e con stabilità UV misurata su film di 25-30  $\mu$ m che presenta un decadimento medio di proprietà tensili dopo 216 ore di esposizione a raggi ultravioletti inferiore del 30% con riferimento alla media di decadimento tra

carico di rottura, allungamento a rottura e energia di rottura longitudinali.

2. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo la rivendicazione precedente in cui il poliestere alifatico (B) ha modulo elastico compreso tra 200 e 900 MPa e allungamento a rottura maggiore del 200%, più preferibilmente >300%, per film con spessore di 25-30  $\mu\text{m}$  prodotti con filmatura in bolla.

3. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui il polimero dell'acido polilattico (C) ha modulo maggiore di 1.500 Mpa.

4. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui il poliestere alifatico (B) ha punto di fusione compreso tra 55 e 85°C, preferibilmente tra 57 e 80°C.

5. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui il poliestere alifatico (B) contiene come diacido, acido azelaico, acido sebacico, acido brassilico o miscele di questi in concentrazione, rispetto all'acido totale,

maggiore del 50% in moli e preferibilmente > 70% in moli.

6. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti combinata con amido destrutturato, amido nativo o amido modificato in cui l'amido sia in fase dispersa complessato o non complessato.

7. Film prodotti da miscele di polimeri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti.

8. Film secondo la rivendicazione 7 caratterizzati da resistenza alla lacerazione con test di Elmendorf nelle due direzioni compresa tra 5 e 100 N/mm, preferibilmente 7 e 90 N/mm e più preferibilmente tra 10 e 80 N/mm.

9. Film secondo la rivendicazione 8 caratterizzati dal fatto che il rapporto tra i valori di resistenza alla lacerazione secondo Elmendorf nelle due direzioni trasversale su longitudinale è compreso fra 4.5 e 0.4.

10. Film secondo le rivendicazioni 7-9 caratterizzato dal fatto che il valore di



modulo è compreso tra 200 e 1200 MPa più preferibilmente tra 300 e 1.000 MPa.

11. Film multistrato costituito da uno o più strati di materiale secondo ciascuna delle rivendicazioni 7-10 e da almeno uno strato di materiale comprendente poliestere alifatico-aromatico tal quale o in blend con altri poliesteri e/o con amido destrutturato.

12. Film multistrato secondo la rivendicazione 11 in cui il poliestere alifatico-aromatico è polibutilentereftalato-adipato con rapporto tra acido tereftalico e adipico < 65% in moli, in blend con amido destrutturato ed eventualmente acido polilattico

13. Uso di film secondo ciascuna delle rivendicazioni 7-12 per la pacciamatura agricola anche trasparente, per la copertura di serre e per l'imballaggio della paglia e di foraggi.

14. Uso di film secondo ciascuna delle rivendicazioni 7-12 per l'imballaggio alimentare, per il contenimento di residui organici.

15. Foglia compatta prodotta da miscela secondo le rivendicazioni 1-6 per contenitori



alimentari, vasetti per vivaistica,  
contenitori industriali in generale.

16. Foglia espansa prodotta da miscele secondo  
le rivendicazioni 1-6 per contenitori  
alimentari e non e per imballaggi industriali.

17. Fibre prodotte da miscele secondo le  
rivendicazioni 1-6 per tessuti e tessuti non  
tessuti per l'uso nel settore dell'igiene,  
dell'abbigliamento e industriale.

18. Materiale di coating prodotto da miscele  
secondo le rivendicazioni 1-6 per applicazione  
su carta, tessuto, tessuto non tessuto, altro  
strato di materiale biodegradabile compatto o  
espanso.

PER INCARICO

*Angelo Gerbino*  
Ing. Angelo GERBINO  
N. Iscriz. ALBO 488  
(in proprio e per gli altri)

*[Signature]*  
G. Gerbino  
Tito

JACOBACCI & PERANI S.p.A.